

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 21 mars 2001 (21.03.01)	
Demande internationale no PCT/FR00/01753	Référence du dossier du déposant ou du mandataire SC Cas 4 - AB/CG
Date du dépôt international (jour/mois/année) 23 juin 2000 (23.06.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 25 juin 1999 (25.06.99)
Déposant NGUYEN NOGOC, Hanh etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

15 janvier 2001 (15.01.01)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Maria Kirchner no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	--

## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>SC Cas 4 - AB/CG</b>	<b>POUR SUITE</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après <b>A DONNER</b>	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 00/ 01753</b>	Date du dépôt international(jour/mois/année) <b>23/06/2000</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>25/06/1999</b>
Déposant  <b>SOCIETE DE CONSEILS DE RECHERCHES ET ...</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

**1. Base du rapport**

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

**4. En ce qui concerne le titre,**

- ☐ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☒ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

**CATALYSEURS DE POLYMERISATION**

**5. En ce qui concerne l'abrégé,**

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

**6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°**

- ☐ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 00/01753

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7    C07F1/00    C07F3/00    C07F3/06    C07F3/10    C08G63/08		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7    C07F    C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PLAPPERT, ELIZABETH C. ET AL: "Synthesis and structural characterization of silver(I) compounds with nitrogen ligands" J. CHEM. SOC., DALTON TRANS. (1997), (12), 2119-2123, 1997, XP002119229 le document en entier <div style="text-align: center;">---                      -/--</div>	1-3
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div style="width: 45%;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex;"> <div style="width: 50%;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">18 septembre 2000</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">29/09/2000</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Rinkel, L</div>

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 101, no. 20, 12 novembre 1984 (1984-11-12) Columbus, Ohio, US; abstract no. 178337, GAMPP, HARALD: "Investigation of solution kinetics of transition-metal complexes by EPR spectroscopy" XP002119231 abrégé & INORG. CHEM. (1984), 23(22), 3645-9, 1984, ---	1-3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 8, 25 août 1980 (1980-08-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 84415, MASSACESSI, M. ET AL: "Host-lattice effects on the electron spin resonance spectra of copper(II) complexes in diluted and undiluted forms" XP002119232 abrégé & J. MOL. STRUCT. (1980), 64, 269-76, 1980, ---	1-3
X	BARBUCCI, ROLANDO ET AL: "Thermodynamic, electronic, and electron paramagnetic resonance investigation of the coordinating properties of 3-azaheptane-1,7,-diamine in aqueous solution" J. CHEM. SOC., DALTON TRANS. (1976), (14), 1321-5, 1976, XP002119230 le document en entier ---	1-3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 12, 23 septembre 1974 (1974-09-23) Columbus, Ohio, US; abstract no. 69184, PORZSOLT, EVA CS. ET AL: "Interaction of mercury(II) cyanide with ligands containing nitrogen as a donor atom" XP002119233 abrégé & MAGY. KEM. FOLY. (1974), 80(3), 127-32, 1974, ---	1-3
A	WO 97 42197 A (SOCIETE DE CONSEILS DE RECHERCHES ET D'APPLICATIONS SCIENTIFIQUES) 13 novembre 1997 (1997-11-13) le document en entier -----	1,9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/01753

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9742197 A	13-11-1997	AU 2780197 A	26-11-1997
		BR 9708967 A	03-08-1999
		CN 1220669 A	23-06-1999
		CZ 9803481 A	17-03-1999
		EP 1027357 A	16-08-2000
		HU 9902137 A	29-11-1999
		JP 2000509706 T	02-08-2000
		NO 985061 A	29-12-1998
		NZ 332678 A	29-03-1999
		PL 329626 A	29-03-1999
<hr/>			

REC'D 20 SEP 2001

PCT

WIPO

PCT

## RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL



(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire SC Cas 4 - AB/CG	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/01753	Date du dépôt international (jour/mois/année) 23/06/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 25/06/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07F1/00		
Déposant SOCIETE DE CONSEILS DE RECHERCHES ET D'APP..et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
- ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).
- Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 15/01/2001	Date d'achèvement du présent rapport 18.09.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Krattinger, B N° de téléphone +49 89 2399 8550 

# RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01753

## I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

### Description, pages:

1-10                      version initiale

### Revendications, N°:

1-14                      version initiale

### Dessins, feuilles:

1/1                        version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01753

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 1-13
	Non : Revendications 14
Activité inventive	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-14
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-14
	Non : Revendications

2. Citations et explications  
**voir feuille séparée**

**VII. Irrégularités dans la demande internationale**

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :  
**voir feuille séparée**

**VIII. Observations relatives à la demande internationale**

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :  
**voir feuille séparée**



**Concernant le point I**

Il est a noté que l'office récepteur a procédé à la correction d'irrégularités formelles dans la demande.

Les feuilles contenant les revendications ont été renumérotées de 11 à 14 (à l'origine elles l'étaient de 12 à 15).

La feuille contenant la figure 1 est numérotée 1/1 (à l'origine page 11).

La feuille contenant l'abrégé est numérotée 15 (à l'origine page 16).

**Concernant le point V**

La présente demande concerne des composés d'élément du groupe 12 et d'un ligand tridendate L1-A-L2-B-L3 (revendications 1-7), leur procédé de fabrication (revendication 8), leur utilisation comme catalyseur en polymérisation (revendications 9-11), les procédés de polymérisation (revendications 12-13) et les polymères obtenus par ces procédés (revendication 14).

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: J. Chem Soc. Dalton Trans.. (1997), (12), 2119-2123, 1997,
- D2: Chemical Abstracts, vol. 101, no. 20, abstract no. 178337 & INORG. CHEM. (1984), 23(22), 3645-9, 1984.
- D3: Chemical Abstracts, vol. 93, no. 8, abstract no. 84415 & J. MOL. STRUCT. (1980), 64, 269-76, 1980.
- D4: Chemical Abstracts,, vol. 81, no. 12, 23 septembre 197 & MAGY. KEM. FOLY. (1974), 80(3), 127-32, 1974.
- D5: J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1976), (14), 1321-5, 1976.
- D6: WO 97 42197 A
- D7: Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 428-447

D7 is cité dans le RRI du dossier PCT FR00/01752 déposé par la demandeur de la présente demande.

**Nouveauté**

1. Le document D1 décrit des composés d'argent ou du cuivre, c.a.d d'éléments qui ne sont pas du groupe 12. Ce document n'évoque pas les éventuelles propriétés en

catalyse de ces dérivés.

2. De même les documents D2 et D5 décrivent des complexes du cuivre. Ces documents n'évoquent pas les éventuelles propriétés en catalyse de ces dérivés.
3. De même, le document D3 décrit des composés du cuivre. Par ailleurs ce document décrit un composé de cadmium ayant comme ligand  $R_M$  un groupe isocyanato, groupe  $R_M$  qui ne fait pas partie de la liste donnée pour les complexes de la présente demande. Par ailleurs, ce document n'évoque pas les éventuelles propriétés en catalyse de ces dérivés.
4. Le document D4 décrit un composé de mercure ayant comme ligand  $R_M$  un groupe cyano, groupe  $R_M$  qui ne fait pas partie de la liste donnée pour les composés de la présente demande. Par ailleurs, ce document n'évoque pas les éventuelles propriétés en catalyse de ces dérivés.
5. Le document D6 décrit des composés qui diffèrent de ceux de la présente demande par le fait que l'élément M est du groupe 13 et non du groupe 12.

Le document D6 décrit les polymères obtenus lorsque ces ligands sont utilisés dans les mêmes conditions que dans la présente demande (revendications 7-11; page 7, lignes 24 à page 25, lignes 6; page 25, lignes 18-25; exemples 8-11). Ainsi les polymères décrits dans D6 sont identiques à ceux de la présente demande. Comme un composé ne devient pas nouveau simplement parce qu'il est préparé par un procédé nouveau, l'objet de la revendication 14 n'est pas nouveau au vu du contenu de D6.

6. Le document D7 décrit des composés analogues aux composés présentement revendiqués : même ligand, M = Zr élément du groupe 4 au lieu du groupe 12.

Ce document précise que ces complexes (page 435, composés 28 et 31) sont utilisés comme catalyseur en polymérisation. Par conséquent pour les mêmes raisons qu'au paragraphe précédent, l'objet de la revendication 14 n'est pas nouveau au vu du contenu de D7.

## 7. Bilan

Ainsi au vu de l'art antérieur D1-D5 l'objet des revendications 1-13 est nouveau. Par contre au vu du contenu de D6 et D7, l'objet de la revendication 14 n'est pas nouveau (Art. 33(2) PCT).

### Activité Inventive

Le document D6 qui est considéré comme l'art antérieur le plus proche décrit des composés qui se distinguent de ceux de la présente demande par la nature de l'élément M. Ces complexes sont utilisés comme catalyseur dans les réactions de polymérisation (revendications 7-11; page 7, lignes 24 à page 25, lignes 6; page 25, lignes 18-25; exemples 8-11).

Ainsi au vu du contenu de D6, le problème que se propose de résoudre la présente demande est de fournir de nouveaux catalyseurs de polymérisation.

La solution qui consiste à changer l'élément du groupe 13 au coeur du composé par un atome d'une colonne voisine, à savoir un atome du groupe 12, sans que cela implique d'effet technique ou avantage particulier est considéré comme une solution analogue et n'implique pas d'activité inventive (Art. 33(3) PCT).

Par ailleurs le document D7 décrit des complexes du même ligand pour le même usage (page 435, colonne gauche, composés 28 et 31), confirmant par là même que les composés de ce ligand représentent des catalyseurs efficaces dans le cadre de réaction de polymérisation.

Ainsi les composés de la présente demande sont analogues au composés de D6 et D7 et n'implique pas d'activité inventive (Art. 33(3) PCT).

Lorsque la présente demande entrera dans la phase régionale européenne, le Demandeur sera invité à démontrer par argumentation ou évidence les avantages ou effet surprenants des composés présentement revendiqués lorsqu'ils sont comparés aux dérivés décrits dans le document D6 utilisés dans les mêmes conditions.

### Concernant le point VII

Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans le document D6 et ne cite pas

ce document.

**Concernant le point VIII**

1. Dans les revendications 10 ,11 et 13, les expressions "notamment", "tel que", n'ont pas d'effet limitatif sur la portée des revendications. Ainsi la caractéristique qui suit une telle expression est considérée comme facultative. De telles expressions devraient être évitées (Art. 6 PCT).
2. A la revendication de procédé 8, les expressions "groupe partant" et "groupement métallique" sont considérées vagues et rendent l'objet de la revendication obscure (Art. 5 et 6 PCT). La première expression tend à définir le groupe par son rôle, alors que les groupes permettant d'aboutir à un procédé efficace devraient être énoncés spécifiquement afin que l'homme de métier puissent réaliser l'invention. La seconde expression comprend en fait tous les composés métalliques possibles. Or il est improbable que n'importe quel groupe métallique puisse être associé à ce précurseur ou puisse permettre la synthèse du composés de formule (I). Ainsi lorsque la présente demande entrera dans la phase régionale européenne, le demandeur sera invité à restreindre ces groupes métalliques à des groupes bien définis et qui permettent effectivement d'aboutir aux composés de manière à ce que l'homme de métier puisse réaliser l'invention (Art. 5 PCT).
3. Présentement comme les polymères de la revendication 14 sont connus, il est considéré que la demande présente un défaut d'unité, le problème à résoudre par cette revendication étant de fournir des polymères et non de fournir de nouveau catalyseur comme les revendications 1-13.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
4 janvier 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/00628 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C07F 1/00,  
3/00, 3/06, 3/10, C08G 63/08

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01753

(22) Date de dépôt international: 23 juin 2000 (23.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99 401585.7 25 juin 1999 (25.06.1999) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US):  
SOCIETE DE CONSEILS DE RECHERCHES ET  
D'APPLICATIONS SCIENTIFIQUES (S.C.R.A.S.)  
[FR/FR]; 51/53, rue du Docteur-Blanche, F-75016 Paris  
(FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3, rue Michel  
Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): NGUYEN  
NOGOC, Hanh [VN/VN]; Cu Xa Dai Hoc Bach Khoa,  
Phong 120, 268 bis Ly thuong Kiet, Quan 10, Tip Ho Chi  
Minh (VN). GORNITZKA, Heinz [DE/FR]; 13, avenue  
du Petit Prince, F-31400 Toulouse (FR). MARTIN-VACA,  
Blanca [ES/FR]; 91, avenue d'Italie, F-31400 Toulouse

(FR). BOURISSOU, Didier [FR/FR]; 7B, chemin de Char-  
las, F-31830 Plaisance du Touch (FR). BERTRAND, Guy  
[FR/FR]; 1, rue Mont Vallier, F-31320 Pechbusque (FR).  
CAZAUX, Jean-Bernard [FR/FR]; 73, rue Emile Jamais,  
F-30390 Aramon (FR).

(74) Mandataire: BOURGUOIN, André; Beaufour IPSEN -  
S.C.R.A.S., Direction de la Propriété Industrielle, 42, rue  
du Docteur Blanche, F-75016 Paris (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: POLYMERISATION CATALYSTS

(54) Titre: CATALYSEURS DE POLYMERISATION

(57) Abstract: The invention concerns novel compounds having an element of group 12 and a tridentate ligand, their preparation method and their use in particular as polymerisation catalysts.

(57) Abrégé: La présente invention concerne de nouveaux composés possédant un élément du groupe 12 et possédant un ligand tridentate, un procédé pour leur préparation et leur utilisation notamment en tant que catalyseur de polymérisation.

WO 01/00628 A1

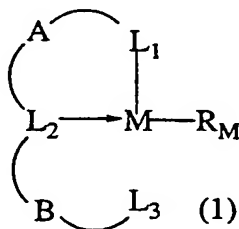
## CATALYSEURS DE POLYMERISATION

La présente invention concerne de nouveaux composés possédant un élément du groupe 12 et possédant un ligand tridentate, un procédé pour leur préparation et leur utilisation notamment en tant que catalyseurs de polymérisation.

On connaît l'utilisation des dérivés possédant un élément du groupe 12 mais possédant des ligands de type porphyrine (Inoue, Acc. Chem. Res., (1996) 29, 39) comme catalyseurs pour la polymérisation d'hétérocycles.

Cependant il a été montré que chaque type de catalyseurs utilisés pour les polymérisations ou copolymérisations, donne respectivement des polymères ou des copolymères différents (Jedlinski et coll., Macromolecules, (1990) 191, 2287 ; Munson et coll., Macromolecules, (1996) 29, 8844 ; Montaudo et coll., Macromolecules, (1996) 29, 6461). Le problème est donc de trouver des systèmes catalytiques nouveaux afin d'obtenir de nouveaux polymères ou copolymères, et plus particulièrement des copolymères séquencés. L'utilisation de systèmes catalytiques permettant de contrôler l'enchaînement des monomères conduit à des copolymères spécifiques possédant des propriétés propres. Ceci est particulièrement intéressant pour les copolymères biocompatibles dont la biodégradation est influencée par cet enchaînement.

L'invention a ainsi pour objet les produits de formule générale 1



dans laquelle

- 20 M représente un élément du groupe 12 ;  
 $\text{R}_\text{M}$  représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, ou un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio, arylthio, amino, alkylamino, dialkylamino, cycloalkylamino,

2

di(cycloalkyl)amino, alkyl(cycloalkyl)amino, arylamino, diarylamino, alkylarylamino ou (cycloalkyl)arylamino ;

A et B

représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, optionnellement substituée par un ou plusieurs des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;

L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub>

représentent, indépendamment, un groupe de formule -E<sub>15</sub>(R<sub>15</sub>)- dans laquelle

10

E<sub>15</sub> est un élément du groupe 15 et

R<sub>15</sub> représente l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule -E<sub>14</sub>RR'R" dans laquelle E<sub>14</sub> est un élément du groupe 14 et R, R' et R" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un radical de formule -SO<sub>2</sub>Q dans laquelle Q représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène.

15

20

L<sub>3</sub>

représente indifféremment un groupe de formule -E'<sub>15</sub>(R'<sub>15</sub>)(R"<sub>15</sub>) ou -E<sub>16</sub>(R<sub>16</sub>) dans lesquelles

25

E'<sub>15</sub> est un élément du groupe 15 et

E<sub>16</sub> est un élément du groupe 16 et

R'<sub>15</sub>, R"<sub>15</sub> et R<sub>16</sub> représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule -E'<sub>14</sub>TT'T" dans laquelle E'<sub>14</sub> est un élément du groupe 14 et T, T' et T" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un radical de formule -SO<sub>2</sub>Q' dans laquelle Q' représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement

30

35

3

substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène.

Dans les définitions indiquées ci-dessus, l'expression halogène représente un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode, de préférence chlore. L'expression alkyle représente de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone linéaire ou ramifié et en particulier un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle et tert-butyle.

Le terme haloalkyle désigne de préférence les radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus et est substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que défini ci-dessus comme, par exemple, bromoéthyle, trifluorométhyle, trifluoroéthyle ou encore pentafluoroéthyle. Les radicaux alkoxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus. On préfère les radicaux méthoxy, éthoxy, isopropoxy ou tert-butoxy. Les radicaux alkylthio représentent de préférence les radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus comme, par exemple, méthylthio ou éthylthio. Les radicaux alkylamino et dialkylamino représentent de préférence les radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus comme, par exemple, méthylamino ou diméthylamino.

Les radicaux cycloalkyles sont choisis parmi les cycloalkyles monocycliques saturés ou insaturés. Les radicaux cycloalkyles monocycliques saturés peuvent être choisis parmi les radicaux ayant de 3 à 7 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle ou cycloheptyle. Les radicaux cycloalkyles insaturés peuvent être choisis parmi les radicaux cyclobutène, cyclopentène, cyclohexène, cyclopentadiène, cyclohexadiène. Les radicaux cycloalkoxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus. On préfère les radicaux cyclopropyloxy, cyclopentyloxy ou cyclohexyloxy. Les radicaux cycloalkylthio peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus comme par exemple cyclohexylthio. Les radicaux cycloalkylamino et di(cycloalkyl)amino peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus comme par exemple cyclohexylamino et di(cyclohexyl)amino.

Les radicaux aryles peuvent être de type mono ou polycycliques. Les radicaux aryles monocycliques peuvent être choisis parmi les radicaux phényle optionnellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle, tel que tolyle, xylyle, mésityle, cuményle. Les radicaux aryles polycycliques peuvent être choisis parmi les radicaux naphthyle, anthryle, phénanthryle. Les radicaux aryloxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical aryle est tel que défini ci-dessus. On préfère les radicaux phénoxy, 2,4,6-tritertiobutylphénoxy, tolyloxy ou mésityloxy. Les radicaux arylthio désignent de



préférence les radicaux dans lesquels le radical aryle est tel que défini ci-dessus comme par exemple dans phénylthio. Les radicaux arylamino et diarylamino désignent de préférence les radicaux dans lesquels le radical aryle est tel que défini ci-dessus comme, par exemple, phénylamino ou diphénylamino.

- 5 Les radicaux alkyl(cycloalkyl)amino peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels les radicaux alkyle et cycloalkyle sont tels que défini ci-dessus comme, par exemple méthyl(cyclohexyl)amino. Les radicaux alkylarylamino désignent de préférence les radicaux dans lesquels les radicaux alkyle et aryle sont tels que défini ci-dessus comme, par exemple méthylphénylamino. Les radicaux (cycloalkyl)arylamino peuvent correspondre aux radicaux  
10 dans lesquels les radicaux cycloalkyle et aryle sont tels que défini ci-dessus comme, par exemple (cyclohexyl)phénylamino.

Les composés de formule 1 peuvent se présenter sous forme de monomère ou de dimère et plus particulièrement les composés de formule 1 dans laquelle M représente un atome de zinc se présentent généralement sous forme de dimère.

- 15 L'invention a plus particulièrement pour objet les produits de formule générale 1 telle que définie ci-dessus, caractérisée en ce que  
 $R_M$  représente un radical alkyle ;  
 A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone ;  
 $L_1$  et  $L_2$  représentent, indépendamment, un radical de formule  $-E_{15}(R_{15})-$  dans laquelle  $E_{15}$   
 20 est un atome d'azote ou de phosphore et  $R_{15}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical de formule  $-E_{14}RR'R''$  dans laquelle  $E_{14}$  représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle ;  
 $L_3$  représente un radical de formule  $-E'_{15}(R'_{15})(R''_{15})$  dans laquelle  $E'_{15}$  est un atome d'azote ou de phosphore, et  $R'_{15}$  et  $R''_{15}$  représentent, indépendamment, un atome  
 25 d'hydrogène ou un radical de formule  $-E'_{14}TTT''$  dans laquelle  $E'_{14}$  représente un atome de carbone ou de silicium et T, T' et T'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle.

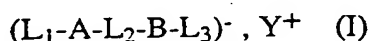
- De préférence, M représente un atome de zinc. De préférence également,  $R_M$  représente un radical méthyle ; A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 atomes de  
 30 carbone ;  $L_1$  et  $L_2$  représentent, indépendamment, un radical de formule  $-E_{15}(R_{15})-$  dans laquelle  $E_{15}$  est un atome d'azote et  $R_{15}$  représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou un radical de formule  $-E_{14}RR'R''$  dans laquelle  $E_{14}$  représente un atome de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle ;  $L_3$  représente un radical  
 35 de formule  $-E'_{15}(R'_{15})(R''_{15})$  dans laquelle  $E'_{15}$  est un atome d'azote, et  $R'_{15}$  et  $R''_{15}$  représentent, indépendamment, un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle,

isopropyle ou un radical de formule  $-E'_{14}T^5T'T''$  dans laquelle  $E'_{14}$  représente un atome de silicium et T, T' et T'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle.

Plus particulièrement, l'invention a pour objet les produits décrits ci-après dans les exemples, notamment les produits répondant aux formules suivantes :

- $[Me_3SiN(H)CH_2CH_2N(Me)CH_2CH_2NSiMe_3]ZnMe$  ;
- $[Me_3SiN(H)CH_2CH_2N(H)CH_2CH_2NSiMe_3]ZnMe$ .

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des produits de formule générale 1 telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule I



dans laquelle  $L_1$ , A,  $L_2$ , B et  $L_3$  ont les significations indiquées ci-dessus et Y représente l'atome d'hydrogène, un métal ou un groupement métallique, avec un produit de formule II



dans laquelle M et  $R_M$  ont les significations indiquées ci-dessus et Z représente un groupe partant, pour obtenir un produit de formule 1 telle que définie ci-dessus.

La réaction d'un composé de formule générale I avec un composé de formule générale II pour obtenir un composé de formule générale 1, peut être réalisée sous atmosphère inerte telle sous atmosphère de fréon ou d'argon, dans un solvant aprotique, à une température comprise entre -90 et +50° C. Les composés 1 ainsi obtenus sont purifiés par les méthodes classiques de purification.

En tant que solvant aprotique, on peut utiliser les hydrocarbures aromatiques tels que benzène, toluène ; des hydrocarbures aliphatiques tels que pentane, heptane, hexane, cyclohexane ; des éthers tels que le diéthyléther, dioxane, tétrahydrofurane, éthyltertiobutyl éther.

Dans les composés I, Y représente l'atome d'hydrogène, un métal ou un groupement métallique. Le groupement métallique peut être un composé de formule  $R'''M_1$  ou  $R'''_3M_2$  dans laquelle  $R'''$  représente un atome d'halogène, ou indifféremment, un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy ou aryloxy définis comme précédemment,  $M_1$  est un atome de zinc ou de mercure ou un alcalino-terreux tel que le magnésium et  $M_2$  un atome d'étain ou de plomb ; de préférence, le groupement métallique est choisi parmi les groupements  $MgBr$ ,  $ZnMe$ ,  $SnMe_3$ ,  $SnBu_3$  ou  $PbMe_3$ . Le métal peut être un métal alcalin choisi parmi le lithium, le sodium ou le potassium.

Dans les composés II, Z représente un groupe partant tel qu'un atome d'halogène, un groupement alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryle, aryloxy, amino, alkylamino ou dialkylamino défini comme précédemment, ou encore un méthanesulphonyloxy, un benzènesulphonyloxy, p-toluènesulphonyloxy.

- 5 Les produits de départ de formule I sont des produits connus ou peuvent être préparés à partir de produits connus. Pour leur synthèse, on peut citer les références suivantes : Cloke et coll., J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1995) 25; Wilkinson and Stone, Comprehensive Organometallic Chemistry (1982) vol. 1, 557.

10 Les produits de formule II sont commerciaux ou peuvent être fabriqués par les méthodes connues de l'homme de métier.

15 L'invention a également pour objet l'utilisation des produits de formule 1 telle que définie ci-dessus, en tant que catalyseurs pour la mise en œuvre de (co)polymérisation, c'est à dire de polymérisation ou copolymérisation. Lors de la mise en œuvre de (co)polymérisation, les composés selon l'invention jouent également le rôle d'initiateur et/ou de régulateur de chaînes.

20 Les composés de formule 1 sont particulièrement intéressants pour la mise en œuvre de polymérisation d'hétérocycles. Les hétérocycles peuvent contenir un ou plusieurs hétéroatomes des groupes 15 et/ou 16, et posséder une taille allant de trois à huit chaînons. A titre d'exemple d'hétérocycles répondant à la formulation ci-avant, on peut citer les époxydes, les thioépoxydes, les esters ou thioesters cycliques tels que les lactones, les lactames et les anhydrides.

25 Les composés de formule 1 sont particulièrement intéressants également pour la mise en œuvre de (co)polymérisation d'esters cycliques. A titre d'exemple d'esters cycliques, on peut citer les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique. Des copolymères statistiques ou séquencés peuvent être obtenus selon que les monomères sont introduits ensemble au début de la réaction, ou séquentiellement au cours de la réaction.

30 L'invention a également pour objet un procédé de préparation de copolymères, séquencés ou aléatoires, ou de polymères qui consiste à mettre en présence un ou plusieurs monomères, un initiateur et/ou un régulateur de chaînes, un catalyseur de polymérisation et éventuellement un solvant de polymérisation, le dit procédé caractérisé en ce que l'initiateur et/ou le régulateur de chaînes et le catalyseur de polymérisation sont représentés par le même composé qui est choisi parmi les composés de formule (1) telle que définie ci-dessus.

La (co)polymérisation peut s'effectuer soit en solution soit en surfusion. Lorsque la (co)polymérisation s'effectue en solution, le solvant de la réaction peut être le (ou l'un des)

substrat(s) mis en œuvre dans la réaction catalytique. Des solvants qui n'interfèrent pas avec la réaction catalytique elle-même, conviennent également. A titre d'exemple de tels solvants, on peut citer les hydrocarbures saturés ou aromatiques, les éthers, les halogénures aliphatiques ou aromatiques.

- 5 Les réactions sont conduites à des températures comprises entre la température ambiante et environ 250° C ; la plage de température comprise entre 40 et 200° C s'avère plus avantageuse. Les durées de réaction sont comprises entre quelques minutes et 300 heures, et de préférence entre 5 minutes et 72 heures.

- 10 Ce procédé de (co)polymérisation convient particulièrement bien pour l'obtention de (co)polymères d'esters cycliques, notamment les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique. Les produits obtenus tels que le copolymère lactique glycolique, biodégradables, sont avantageusement utilisés comme support dans des compositions thérapeutiques à libération prolongée. Le procédé convient particulièrement bien également à la polymérisation des époxydes, notamment de l'oxyde de propène. Les polymères obtenus  
15 sont des composés qui peuvent être utilisés pour la synthèse de cristaux liquides organiques ou encore comme membranes semi-perméables.

L'invention concerne également des polymères ou copolymères susceptibles d'être obtenus par la mise en œuvre d'un procédé tel que décrit ci-dessus.

- 20 Les exemples suivants sont présentés pour illustrer les procédures ci-dessus et ne doivent en aucun cas être considérés comme une limite à la portée de l'invention.

**Exemple 1 :**  $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3]\text{ZnMe}$  (sous forme de dimère)

- Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 4,3 g (17,7 mmol) de  $[(\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}]$  et 30 ml de toluène. Le mélange réactionnel est refroidi à -78° C, puis on introduit 8,8 ml (17,7 mmol) d'une  
25 solution 2M de  $\text{ZnMe}_2$  dans le toluène. Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation pendant 18 heures à température ambiante. Après évaporation du solvant, une huile orange est obtenue. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux incolores par cristallisation à -20° C dans du pentane (5 ml) (rendement 50 %). Ce composé est caractérisé par spectroscopie de résonance magnétique  
30 multinucléaire et diffraction des rayons-X (Figure 1 et Tableau 1 ci-dessous).

**Exemple 2 :**  $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3]\text{ZnMe}$  (sous forme de dimère)

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 1,1 g (4,2 mmol) de  $[(\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$  et 20 ml de toluène.

Le mélange réactionnel est refroidi à  $-78^{\circ}\text{C}$ , puis on introduit 2,1 ml (4,2 mmol) d'une solution 2M de  $\text{ZnMe}_2$  dans le toluène. Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation pendant 3 heures à température ambiante. Après évaporation du solvant, une huile orange est obtenue. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs par cristallisation à  $-20^{\circ}\text{C}$  dans du pentane (5 ml) (rendement 50 %). Ce composé est caractérisé par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire.

**Exemple 3 :** préparation d'un poly(D,L-lactide)

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,045 g (0,14 mmol) de  $[\text{Me}_3\text{SiN(H)CH}_2\text{CH}_2\text{-N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3]\text{ZnMe}$  et 100 ml de toluène. Le mélange réactionnel est porté à  $80^{\circ}\text{C}$ . 6,24 g (43,2 mmol) de D,L-lactide sont alors additionnés. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à  $80^{\circ}\text{C}$  pendant 42 heures. Le polymère est caractérisé par RMN du carbone et du proton ; la conversion du monomère est de 96 %. Selon une analyse par GPC (Gel Permea Chromatography) à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de polystyrène (PS) de masses 761 à 400000, l'échantillon est composé de polymères ayant des masses élevées ( $M_w = 40400$  Dalton).

**Exemple 4 :** préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) séquencé

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,15 g (0,43 mmol) de  $[\text{Me}_3\text{SiN(H)CH}_2\text{CH}_2\text{-N(Me)CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3]\text{ZnMe}$ , 3,50 g (24 mmol) de D,L-lactide et 80 ml de toluène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à  $85^{\circ}\text{C}$  pendant 18 heures. Une analyse par RMN du proton permet de vérifier que la conversion du monomère est supérieure à 94 %. A la solution précédente maintenue sous agitation à  $80^{\circ}\text{C}$  sont ajoutés sur une période de 11 jours 2,25 g (19,4 mmol) de glycolide. L'analyse d'un aliquot par RMN du proton montre qu'un copolymère est formé. Le rapport des intégrales des signaux correspondant à la partie polylactide (5,20 ppm) et polyglycolide (4,85 ppm) est de 4/1. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de PS de masses 761 à 400000, ce copolymère est un mélange de macromolécules ayant des masses voisines ( $M_w/M_n = 1,63$  ;  $M_w = 2960$  Dalton).

**Exemple 5 :** préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) aléatoire

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,05 g (0,15 mmol) de  $[\text{Me}_3\text{SiN(H)CH}_2\text{CH}_2\text{-N(Me)CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3]\text{ZnMe}$ , 6,66 g (45 mmol) de D,L-lactide et 1,53 g (13 mmol) de glycolide. Le mélange réactionnel est chauffé à  $180^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures. Le polymère est

caractérisé par RMN du proton ; la conversion des monomères est totale. Le rapport des intégrales des signaux correspondant à la partie polylactide (5,20 ppm) et polyglycolide (4,85 ppm) est de 4/1. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de PS de masses 761 à 400000, l'échantillon est composé de polymères ayant une polydispersité ( $M_w/M_n$ ) de 2,27 et des masses ( $M_w$ ) de 16271 Dalton.

**Exemple 6 :** préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) aléatoire ayant une composition lactide/ glycolide proche de 70/30

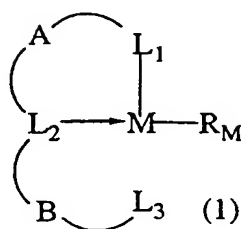
Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,024 g (0,073 mmol) de  $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3]\text{ZnMe}$ , 1,98 g (13,6 mmol) de D,L-lactide et 0,68 g (5,8 mmol) de glycolide. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 180° C pendant 2 heures. Une analyse par RMN du proton permet de vérifier que la conversion des monomère est de 98 % de lactide et 100% de glycolide. Le rapport des intégrales des signaux correspondants à la partie polylactide (5,20 ppm) et polyglycolide (4,85 ppm) permet d'évaluer la composition du copolymère à 65% de lactide et 35% de glycolide. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de PS de masses 761 à 400000, ce copolymère est un mélange de macromolécules ( $M_w/M_n = 2,84$ ) de masses élevées ( $M_w = 34500$  Dalton).

**Tableau 1 : Longueurs des liaisons sélectionnées (en Angström) et angles de liaison (en degré) pour le composé de l'exemple 1**

Zn(1)-C(1)	1,989(2) Å	C(5)-C(6)	1,519 (3) Å
Zn(1)-N(1)	2,086(2) Å	C(6)-N(2)	1,475 (3) Å
Zn(1)-N(2)	2,145 (2) Å	N(2)-C(7)	1,472 (3) Å
Zn(1)-N(1A)	2,084 (2) Å	N(2)-C(7)	1,472 (3) Å
N(1)-Si(1)	1,725 (2) Å	C(7)-C(8)	1,519 (3) Å
N(3)-Si(2)	1,711 (2) Å	C(8)-N(3)	1,453 (3) Å
N(1)-C(5)	1,483 (3) Å		
N(1)-Zn(1)-N(2)	85,1(1) °	Si(1)-N(1)-Zn(1)	119,5 (1) (2) °
N(1)-Zn(1)-C(1)	129,2 (1) °	Si(1)-N(1)-Zn(1A)	120,8 (1) °
N(1)-Zn(1)-N(1A)	93,7 (1) °	Si(1)-N(1)-C(5)	112,7 (1) °
N(2)-Zn(1)-C(1)	112,1 (1) °	Zn(1)-N(1)-Zn(1A)	86,3 (1) °
N(2)-Zn(1)-N(1A)	109,4 (4) °	Zn(1)-N(1)-C(5)	106,2 (1) °
C(1)-Zn(1)-N(1A)	120,1 (1) °	Zn(1A)-N(1)-C(5)	108,0 (1) °

## REVENDICATIONS

## 1. Composés de formule générale 1



- 5 dans laquelle
- M représente un élément du groupe 12 ;
- $\text{R}_\text{M}$  représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, ou un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio, arylthio, amino, alkylamino, dialkylamino, cycloalkylamino, di(cycloalkyl)amino, alkyl(cycloalkyl)amino, arylamino, diarylamino, alkylarylamino ou (cycloalkyl)arylamino ;
- 10 A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, optionnellement substituée par un ou plusieurs des radicaux substitués ou non substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;
- 15 L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> représentent, indépendamment, un groupe de formule  $-\text{E}_{15}(\text{R}_{15})-$  dans laquelle
- E<sub>15</sub> est un élément du groupe 15 et
- 20 R<sub>15</sub> représente l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule  $-\text{E}_{14}\text{RR}'\text{R}''$  dans laquelle E<sub>14</sub> est un élément du groupe 14 et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un
- 25



12

radical de formule  $-\text{SO}_2\text{Q}$  dans laquelle Q représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène ;

5  $\text{L}_3$  représente indifféremment un groupe de formule  $-\text{E}'_{15}(\text{R}'_{15})(\text{R}''_{15})$  ou  $-\text{E}_{16}(\text{R}_{16})$  dans lesquelles

$\text{E}'_{15}$  est un élément du groupe 15 et

$\text{E}_{16}$  est un élément du groupe 16 et

10  $\text{R}'_{15}$ ,  $\text{R}''_{15}$  et  $\text{R}_{16}$  représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule  $-\text{E}'_{14}\text{TT}'\text{T}''$  dans laquelle  $\text{E}'_{14}$  est un élément

15 du groupe 14 et T, T' et T'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un radical de formule  $-\text{SO}_2\text{Q}'$  dans laquelle Q' représente un

20 atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène.

2. Composés de formule 1 telle que définie à la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils se présentent sous forme de monomère ou de dimère.

25 3. Composés de formule générale 1 telle que définie à l'une des revendications 1 à 2, caractérisés en ce que

$\text{R}_M$  représente un groupe alkyle ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone ;

30  $\text{L}_1$  et  $\text{L}_2$  représentent, indépendamment, un radical de formule  $-\text{E}_{15}(\text{R}_{15})-$  dans laquelle  $\text{E}_{15}$  est un atome d'azote ou de phosphore et  $\text{R}_{15}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical de formule  $-\text{E}_{14}\text{RR}'\text{R}''$  dans laquelle  $\text{E}_{14}$  représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle ;

35  $\text{L}_3$  représente un radical de formule  $-\text{E}'_{15}(\text{R}'_{15})(\text{R}''_{15})$  dans laquelle  $\text{E}'_{15}$  est un atome d'azote ou de phosphore, et  $\text{R}'_{15}$  et  $\text{R}''_{15}$  représentent, indépendamment, un atome d'hydrogène ou un radical de formule  $-\text{E}'_{14}\text{TT}'\text{T}''$  dans laquelle  $\text{E}'_{14}$  représente un atome de carbone ou de silicium et T, T' et T'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle.

13

4. Composés de formule générale 1 telle que définie à l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que M représente un atome de zinc.

5. Composés de formule générale 1 telle que définie à l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que

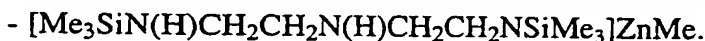
5  $R_M$  représente un radical méthyle ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ;

$L_1$  et  $L_2$  représentent, indépendamment, un radical de formule  $-E_{15}(R_{15})-$  dans laquelle  $E_{15}$  est un atome d'azote et  $R_{15}$  représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou un radical de formule  $-E_{14}RR'R''$  dans laquelle  $E_{14}$  représente un atome de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle ;

$L_3$  représente un radical de formule  $-E'_{15}(R'_{15})(R''_{15})$  dans laquelle  $E'_{15}$  est un atome d'azote, et  $R'_{15}$  et  $R''_{15}$  représentent, indépendamment, un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou un radical de formule  $-E'_{14}TT'T''$  dans laquelle  $E'_{14}$  représente un atome de silicium et T, T' et T'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle.

6. Composés de formule générale 1 telle que définie à l'une des revendications 1 à 4 et répondant aux formules suivantes :

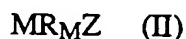


7. Composés de formule 1 telle que définie à la revendication 6, caractérisés en ce qu'ils se présentent sous forme de dimère.

8. Procédé de préparation des produits de formule générale 1 telle que définie à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule I



dans laquelle  $L_1$ , A,  $L_2$ , B et  $L_3$  ont les significations indiquées à la revendication 1 et Y représente l'atome d'hydrogène, un métal ou un groupement métallique, avec un produit de formule II



dans laquelle M et  $R_M$  ont les significations indiquées à la revendication 1 et Z représente un groupe partant, pour obtenir un produit de formule 1.

9. Utilisation des produits de formule 1 telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 7, en tant que catalyseur de polymérisation ou copolymérisation.

14

10. Utilisation selon la revendication 9 pour la polymérisation ou copolymérisation d'hétérocycles, notamment les époxydes tels que l'oxyde de propylène.

5 11. Utilisation selon la revendication 9, pour la polymérisation ou copolymérisation d'esters cycliques, notamment les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique.

10 12. Procédé de préparation de copolymères, séquencés ou aléatoires, ou de polymères qui consiste à mettre en présence un ou plusieurs monomères, un initiateur et/ou un régulateur de chaînes, un catalyseur de polymérisation et éventuellement un solvant de polymérisation, à une température comprise entre la température ambiante et 250° C, pendant une durée comprise entre quelques minutes et 300 heures, ledit procédé caractérisé en ce que l'initiateur et/ou le régulateur de chaînes et le catalyseur de polymérisation sont représentés par le même composé qui est choisi parmi les composés selon les revendications 1 à 7.

15 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le monomère est choisi parmi les époxydes, et notamment l'oxyde de propène, ou les esters cycliques, et notamment les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique.

14. Polymères ou copolymères susceptibles d'être obtenus par la mise en œuvre d'un procédé selon l'une des revendications 12 ou 13.

18 AVR. 2001 / 24 525 CG.

**REÇU LE**  
 02. AVR. 2001  
**DIR. PROPR. INDUST**

**TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS**

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

BOURGUOIN, André  
 Beaufour IPSEN - S.C.R.A.S.  
 Direction de la Propriété  
 Industrielle  
 42, rue du Docteur Blanche  
 F-75016 Paris  
 FRANCE

**INFORMATIONS RELATIVES AUX  
 OFFICES ELUS QUI ONT RECU  
 NOTIFICATION DE LEUR ELECTION**

(règle 61.3 du PCT)

Date d'expédition (jour/mois/année) 21 mars 2001 (21.03.01)		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire SC Cas 4 - AB/CG		<b>INFORMATION IMPORTANTE</b>
Demande internationale no PCT/FR00/01753	Date du dépôt international (jour/mois/année) 23 juin 2000 (23.06.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 25 juin 1999 (25.06.99)
Déposant SOCIETE DE CONSEILS DE RECHERCHES ET D'APPLICATIONS SCIENTIFIQUES (S.C.R.A.S.) etc		

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW  
 EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE  
 National : AU, BG, CA, CN, CZ, DE, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM  
 OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG  
 National : AE, AG, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CH, CR, CU, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB,  
 GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MW,  
 MX, MZ, PT, SD, SG, SI, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse  no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé:  Maria Kirchner <div style="text-align: right;"><i>M Kirchner</i></div> no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. No. Application No.  
PCT/FR 00/01753

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F1/00 C07F3/00 C07F3/06 C07F3/10 C08G63/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PLAPPERT, ELIZABETH C. ET AL: "Synthesis and structural characterization of silver(I) compounds with nitrogen ligands" J. CHEM. SOC., DALTON TRANS. (1997), (12), 2119-2123, 1997, XP002119229 the whole document  — —/—	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 September 2000

Date of mailing of the international search report

29/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No

PCT/FR 00/01753

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 101, no. 20, 12 November 1984 (1984-11-12) Columbus, Ohio, US; abstract no. 178337, GAMPP, HARALD: "Investigation of solution kinetics of transition-metal complexes by EPR spectroscopy" XP002119231 abstract & INORG. CHEM. (1984), 23(22), 3645-9, 1984,	1-3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 8, 25 August 1980 (1980-08-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 84415, MASSACESSI, M. ET AL: "Host-lattice effects on the electron spin resonance spectra of copper(II) complexes in diluted and undiluted forms" XP002119232 abstract & J. MOL. STRUCT. (1980), 64, 269-76, 1980,	1-3
X	BARBUCCI, ROLANDO ET AL: "Thermodynamic, electronic, and electron paramagnetic resonance investigation of the coordinating properties of 3-azaheptane-1,7,-diamine in aqueous solution" J. CHEM. SOC., DALTON TRANS. (1976), (14), 1321-5, 1976, XP002119230 the whole document	1-3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 12, 23 September 1974 (1974-09-23) Columbus, Ohio, US; abstract no. 69184, PORZSOLT, EVA CS. ET AL: "Interaction of mercury(II) cyanide with ligands containing nitrogen as a donor atom" XP002119233 abstract & MAGY. KEM. FOLY. (1974), 80(3), 127-32, 1974,	1-3
A	WO 97 42197 A (SOCIETE DE CONSEILS DE RECHERCHES ET D'APPLICATIONS SCIENTIFIQUES) 13 November 1997 (1997-11-13) the whole document	1,9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inte Application No

PCT/FR 00/01753

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9742197 A	13-11-1997	AU 2780197 A	26-11-1997
		BR 9708967 A	03-08-1999
		CN 1220669 A	23-06-1999
		CZ 9803481 A	17-03-1999
		EP 1027357 A	16-08-2000
		HU 9902137 A	29-11-1999
		JP 2000509706 T	02-08-2000
		NO 985061 A	29-12-1998
		NZ 332678 A	29-03-1999
		PL 329626 A	29-03-1999

Translation  
10/6/9/67

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference SC Cas 4 - AB/CG	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/01753	International filing date (day-month-year) 23 June 2000 (23.06.00)	Priority date (day-month-year) 25 June 1999 (25.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07F 1/00		
Applicant SOCIETE DE CONSEILS DE RECHERCHES ET D'APPLICATIONS SCIENTIFIQUES (S.C.R.A.S.)		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

RECEIVED  
APR 26 2002  
TC 1700

Date of submission of the demand 15 January 2001 (15.01.01)	Date of completion of this report 18 September 2001 (18.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/01753

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
 pages \_\_\_\_\_ 1-10 \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_ 1-14 \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_ 1/1 \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

It should be noted that the receiving office has corrected formal defects in the application.

The sheets featuring the claims have been renumbered 11 to 14 (they were originally 12 to 15).

The sheet featuring Figure 1 is numbered 1/1 (originally page 11).

The sheet featuring the abstract is numbered 15 (originally page 16).

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/01753

## IV. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims	14	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-14	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

The present application relates to compounds with a group 12 element and an L1-A-L2-B-L3 tridentate ligand (Claims 1-7), the production method thereof (Claim 8), the use thereof as a polymerisation catalyst (Claims 9-11), polymerisation methods (Claims 12-13) and the polymers resulting from said methods (Claim 14).

Reference is made to the following documents:

D1: J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1997), (12), 2119-2123, 1997

D2: Chemical Abstracts, vol. 101, no. 20, abstract no. 178337 & INORG. CHEM. (1984), 23(22), 3645-9, 1984

D3: Chemical Abstracts, vol. 93, no. 8, abstract no. 84415 & J. MOL. STRUCT. (1980), 64, 269-76, 1980

D4: Chemical Abstracts, vol. 81, no. 12, 23 September 1974 & MAGY. KEM. FOLY. (1974), 80(3), 127-32, 1974

D5: J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1976), (14), 1321-5, 1976

D6: WO 97 42197 A

D7: Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 428-447.

D7 is cited in the ISR of PCT FR 00/01752 filed by the same applicant as the present application.

### Novelty

1. Document D1 describes silver or copper compounds, namely elements not from group 12. Said document does not refer to the possible catalytic properties of these derivatives.
2. Similarly, documents D2 and D5 describe copper complexes. Said documents do not refer to the possible catalytic properties of these derivatives.
3. Document D3 also describes copper compounds. Moreover, this document describes a cadmium compound with an isocyanate group as an  $R_M$  ligand. This  $R_M$  group does not appear on the list of complexes given in the present application. In addition, said document does not refer to the possible catalytic properties of these derivatives.
4. Document D4 describes a mercury compound with a cyano group as an  $R_M$  ligand. This  $R_M$  group does not appear on the list of compounds given in the present application. Moreover, said document does not refer to the possible catalytic properties of these derivatives.
5. Document D6 describes compounds which differ from those of the present application in that element M is from group 13, and not group 12.

Document D6 describes the polymers produced when these ligands are used under the same conditions as in the present application (Claims 7-11; page 7, line 24 to page 25, line 6; page 25, lines 18-25; Examples 8-11).

Therefore, the polymers described in D6 are identical to those of the present application. Since a compound does not become novel merely because it is prepared using a novel method, the subject matter of Claim 14 is not novel over the content of D6.

6. Document D7 describes compounds similar to those presently claimed: the same ligand,  $M = \text{Zr}$ , which is an element from group 4 instead of group 12.

Said document states that these complexes (page 435, compounds 28 and 31) are used as a polymerisation catalyst. Therefore, for the same reasons as given in the preceding paragraph, the subject matter of Claim 14 is not novel over the content of D7.

#### 7. Assessment

Therefore, in view of the prior art D1-D5, the subject matter of Claims 1-13 is novel. However, in view of the content of D6 and D7, the subject matter of Claim 14 is not novel (PCT Article 33(2)).

#### Inventive step

Document D6, which is considered to be the closest prior art, describes compounds which differ from those of the present application by virtue of the nature of element M. These complexes are used as a catalyst in polymerisation reactions (Claims 7-11; page 7, line 24 to page 25, line 6; page 25, lines 18-25; Examples 8-11).

Therefore, in view of the content of D6, the problem that the present application aims to solve is that of providing novel polymerisation catalysts.

The solution, which involves replacing the group 13

element at the core of the compound with an atom from an adjacent column, namely a group 12 atom, without a specific technical effect or advantage, is considered to be an equivalent solution and does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

Moreover, document D7 describes complexes with the same ligand for the same purpose (page 435, left-hand column, compounds 28 and 31). This confirms that compounds with this ligand are effective catalysts for a polymerisation reaction.

Therefore, the compounds of the present application are equivalent to those of D6 and D7 and do not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

When the present application enters the European regional phase, the applicant will be invited to show, using an argument or evidence, the advantages or unexpected effects of the presently claimed compounds compared with the derivatives described in document D6 which are used under the same conditions.

**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirement of PCT Rule 5.1(a)(ii), the relevant prior art disclosed in document D6 has not been indicated in the description, nor has this document been cited.

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. In Claims 10, 11 and 13, the expressions "in particular" and "such as" have no limiting effect on the scope of the claims. Consequently, the feature following any such expression is considered to be optional. Such expressions should be avoided (PCT Article 6).

2. In method Claim 8, the expressions "*groupe partant*" (leaving group) and "*groupement métallique*" (metallic grouping) are considered to be vague and render the subject matter of the claim obscure (PCT Articles 5 and 6). The first expression attempts to define the group in terms of its purpose, yet the groups leading to an effective method should be specified in order to enable a person skilled in the art to carry out the invention. The second expression actually includes all possible metallic compounds. However, it is unlikely that just any metallic group can be combined with this precursor or enable the synthesis of the compounds of formula (I). Therefore, when the present application enters the European regional phase, the applicant will be invited to restrict these metallic groups to well-defined groups that actually lead to the compounds, so that a person skilled in the art can carry out the invention (PCT Article 5).

3. At present, since the polymers of Claim 14 are known, the present application is considered to lack unity since the problem to be solved by this claim is that of providing polymers and not a novel catalyst, as in Claims 1-13.